

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XIX

№ 5

1977

УДК 541.64 : 539.199

ОБ ОЦЕНКЕ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГИИ КОГЕЗИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ПОЛИМЕРОВ

*Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А.,
Слонимский Г. Л., Коршак В. В.*

Предложена расчетная схема для определения плотности энергии когезии (ПЭК) низкомолекулярных жидкостей и полимеров, которая учитывает коэффициент упаковки молекул. Приведены инкременты, определяющие вклад каждого атома и типа молекулярного взаимодействия в величину эффективной мольной энергии когезии вещества. Рассчитаны величины ПЭК для 157 жидкостей и 23 полимеров различного химического строения и показано хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных.

Одним из основных параметров оценки межмолекулярного взаимодействия в жидкостях является плотность энергии когезии (ПЭК), численно равная отношению внутренней энергии испарения жидкости ΔE^0 к ее мольному объему V , т. е. $\Delta E^0/V$. Для жидкостей этот параметр обычно вычисляется по уравнению

$$\frac{\Delta E^0}{V} = \frac{\Delta H^0 - RT}{V}, \quad (1)$$

где ΔH^0 — скрытая теплота испарения. ПЭК жидкости связана с параметром растворимости Гильдебранда δ соотношением $\delta^2 = \Delta E^0/V$.

Величину δ можно экспериментально определить только для низкомолекулярных жидкостей, испаряющихся без разложения, и, естественно, этого нельзя сделать для полимеров. Поэтому для оценки величины δ полимера был предложен ряд методов [1—3], одним из которых является расчет этой величины по инкрементам отдельных групп атомов, полученным путем представления величин ΔE^0 и V ряда жидкостей в форме

$$\Delta E^0 = \sum_i \Delta e_i \text{ и } V = \sum_i \Delta v_i, \text{ где суммирование производится по всем сор-$$

там атомов. Однако такое представление не является правомерным, так как объем атомов каждого сорта зависит от его окружения, т. е. от природы валентно-связанных с ним атомов, что иллюстрируется табл. 1, и от коэффициентов упаковки молекул жидкости, в которые входит данный атом [4]. Как показали проведенные нами расчеты, коэффициенты упаковки K жидкостей лежат в достаточно широких пределах (рисунок).

Вследствие различия K органических жидкостей можно утверждать, что простое расчленение энергии когезии ΔE^0 на составляющие инкременты не может быть правильным, так как одни и те же пары взаимодействующих (за счет межмолекулярных связей) атомов находятся на разных расстояниях друг от друга, что, как известно, приводит к изменению энергии взаимодействия. Более физически обоснованным является расчет

Таблица 1

Инкременты вандерваальсовых объемов атомов и групп атомов

Атом или группа атомов	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Атом или группа атомов	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Атом или группа атомов	$\Delta V, \text{ \AA}^3$
	22,7		14,8		18,4
	12,6		3,5		14,9
	7,8		7,0		19,7
	13,9		8,7		10,5
	16,2		14,7		19,5
	5,2		20,2		11,0
	19,0		16,5		13,5
	12,8		14,2		38,4
	16,9		14,7		17,3
	10,2		3,2		10,5

Продолжение табл. 1

Атом или группа атомов	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Атом или группа атомов	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$	Атом или группа атомов	$\Delta V_i, \text{ \AA}^3$
	17,7		9,6		10,0
	27,3		10,5		9,9

объема моля атомов i -сорта по уравнению, которое учитывает коэффициент упаковки жидкости K

$$V_i = \frac{\Delta V_i}{K}, \quad (2)$$

где ΔV_i — вандерваальсовы объемы атомов i -сорта, значения которых были взяты нами из табл. 1 и [5]. Тогда мольный объем жидкости можно представить соотношением

$$V_{\text{мольн}} = \frac{N_A \sum \Delta V_i}{K}, \quad (3)$$

где ΔV_i — вандерваальсовый объем молекулы, складывающейся из вандерваальсовых объемов атомов, N_A — число Авогадро. Отсюда

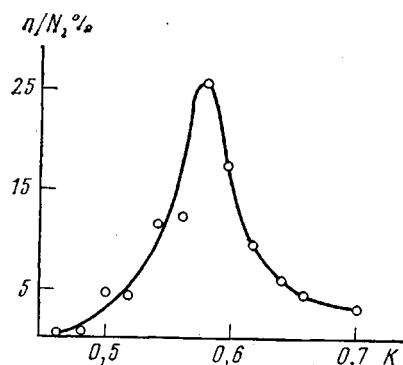
$$\text{ПЭК} = \frac{K \Delta E^0}{N_A \sum \Delta V_i} = \frac{\Delta E^*}{N_A \sum \Delta V_i} \quad (4)$$

Величина $\Delta E^* = K \Delta E^0$ представляет собой энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько вандерваальсовый объем молекулы меньше мольного объема. Назовем величину ΔE^* эффективной мольной энергией когезии жидкости и представим ее как $\Delta E^* = \sum_i \Delta E_i^*$, где ΔE_i^* —

вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в ΔE^* . Тогда

$$\text{ПЭК} = \frac{\sum_i \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i} \quad (5)$$

Для расчета величин ΔE_i^* мы воспользовались значениями ПЭК низкомолекулярных жидкостей, имеющимися в литературе [2]. Для этого нами была составлена избыточная система уравнений на основе соотношения (5), решенное наименьших квадратов на БЭСМ-4. При разработке расчетной схемы мы старались ввести возможно меньшее число инкрементов ΔE_i^* , но достаточное для того, чтобы учесть все специфические взаимодействия. В результате для достаточно точного расчета параметров растворимости оказалось необходимым ввести 18 инкрементов ΔE_i^* , которые приведены в табл. 2.



Кривая распределения по коэффициентам упаковки

ние которой проводилось методом наименьших квадратов на БЭСМ-4. При разработке расчетной схемы мы старались ввести возможно меньшее число инкрементов ΔE_i^* , но достаточное для того, чтобы учесть все специфические взаимодействия. В результате для достаточно точного расчета параметров растворимости оказалось необходимым ввести 18 инкрементов ΔE_i^* , которые приведены в табл. 2.

Таблица 4

Значения ΔE_i^* для каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия

Атом или тип межмолекулярного взаимодействия	Условное обозначение	ΔE_i^* , кал/моль
Углерод	ΔE_C^*	550,7
Водород	ΔE_H^*	47,7
Кислород	ΔE_O^*	142,6
Азот	ΔE_N^*	1205,0
Фтор	ΔE_F^*	24,2
Сера	ΔE_S^*	1750,0
Хлор	ΔE_{Cl}^*	-222,7
Бром	ΔE_{Br}^*	583
Иод	ΔE_I^*	1700
Двойная связь	ΔE_{\neq}^*	-323
Ароматический цикл (скелет)	ΔE_d^*	713
Диполь-дипольное взаимодействие		
Диполь-дипольное взаимодействие в диполярных аprotонных растворителях:		
растворители амидного типа	$\Delta E_a^*, N^4$	1623
растворители типа диметилсульфоксида	$\Delta E_a^*, S^5$	2600
Водородная связь	ΔE_h^*	3929
Специфическое взаимодействие:		
в присутствии группы $=C\begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}$	$\Delta E_{=C\begin{array}{l} Cl \\ \\ Cl \end{array}}^*$	2600
в напряженных 3—5-членных циклах		
в присутствии атома О	$\Delta E_{O,\text{ц}}^*$	2430
Изомерия углеводородного радикала	ΔE_i^*	-412

* Инкремент ΔE_{\neq}^* вводится при наличии двойных связей, не входящих в состав полярных групп.

** Инкремент ΔE_d^* вводится при наличии ароматических ядер в количестве, соответствующем числу этих ядер.

*** Инкремент ΔE_d^* вводится во всех случаях при наличии полярной группы любого типа; в случае хлорированных соединений — при наличии 2 или более атомов Cl, присоединенных к одному и тому же атому углерода, необходимо вводить 2 ΔE_d^* .

**** Инкремент $\Delta E_a, N^4$ вводится при расчете δ для диполярных аprotонных растворителей амидного типа; при этом обычное диполь-дипольное взаимодействие за счет полярных групп учитывается введением соответствующего количества инкрементов ΔE_d^* .

***** То же самое, что и в предыдущем случае, но для растворителей типа ДМСО.

***** Инкремент ΔE_h^* вводится при наличии водородной связи любого типа.

***** Инкремент $\Delta E_{=C\begin{array}{l} Cl \\ | \\ Cl \end{array}}^*$ учитывает специфическое взаимодействие при наличии группы $=C\begin{array}{l} Cl \\ | \\ Cl \end{array}$; при этом инкремент ΔE_d^* не вводится.

***** Инкремент $\Delta E_{O,\text{ц}}^*$ учитывает появление полярности в напряженных 3—5-членных циклах, содержащих гетероатом O.

***** Инкремент ΔE_i^* вводится при переходе от n -углеводородов к разветвленным.

Таблица 3

Значения коэффициентов молекулярной упаковки, рассчитанных и экспериментальных параметров растворимости низкомолекулярных жидкостей

№ п/п	Название соединения	$N_A \sum_i \Delta V_i$ см ³ /моль	V , см ³ /моль	K	$\sum_i \Delta E_i^*$, кал/моль	δ , (кал/см ³) ^{1/2}		Рассч. д	
						расчет- ное	эксперимен- тальное [2]	Смоли [1]	Федорс [3]

Углеводороды

1	н-Пентан	59,2	116	0,510	3325,9	7,5	7,05; 7,0 *	7,1	7,1
2	Изопентан	59,5	117	0,510	2913,9	7,0	7,05; 6,7 **	6,9	6,8
3	н-Гексан	69,5	132	0,527	3972,0	7,6	7,3		
4	Циклогексан	61,8	109	0,567	3876,6	7,9	8,2		
5	н-Гептан	79,5	147	0,541	4618,1	7,6	7,45		
6	н-Октан	90,1	164	0,549	5264,2	7,6	7,55		
7	Изооктан	90,4	166	0,545	4852,2	7,3	6,85; 6,85 **	7,2	7,4
8	н-Нонан	100,4	180	0,558	5910,3	7,7	7,65		
9	н-Декан	110,7	194	0,571	6556,4	7,7	7,75		
10	н-Тетрадекан	151,9	258	0,589	9140,8	7,8	7,95		
11	Бутадиен	43,6	87	0,504	1843,0	6,5	6,7		
12	Изопропен	54,1	100	0,541	2077,1	6,2	7,25		
13	Бензол	53,1	89	0,597	4589,6	9,3	9,15		
14	Толуол	63,3	107	0,592	4949,5	8,9	8,9		
15	о-Ксиол	73,8	121	0,610	5595,6	8,7	9,0		
16	м-Ксиол	73,8	123	0,600	5595,6	8,7	8,8		
17	п-Ксиол	73,8	124	0,595	5595,6	8,7	8,75		
18	Этилбензол	73,5	123	0,598	5595,6	8,7	8,8		
19	Нафталин	76,4	123	0,655	7314,6	9,8	9,9		
20	н-Пропилбензол	83,9	140	0,599	6241,7	8,6	8,65		
21	Изопропилбензол	83,4	140	0,596	5829,7	8,4	8,86	8,6	8,8
22	Мезитилен	84,0	140	0,450	6241,7	8,6	8,8		
23	н-Цимол	76,2	156	0,488	6475,8	9,2	9,85		
24	Стирол	69,8	115	0,607	5177,2	8,6	8,66		

Перфторсоединения

25	н-Перфторбутан	79,9	163	0,490	2444,8	5,5	5,2	5,2	5,0
26	н-Перфторпентан	96,4	168	0,574	3043,9	5,6	5,5		
27	н-Перфторгептан	113,0	205	0,554	3643,0	5,7	5,6		
28	н-Перфтороктан	129,6	227	0,571	4242,1	5,6	5,7		
29	н-Перфторнонан	162,7	279	0,583	5440,3	5,8	5,7		
30	Перфторциклогексан	66,3	133	0,498	2396,4	6,0	5,7		
31	Перфторциклогексан	99,4	170	0,585	3594,6	6,0	6,0		
32	Перфторбензол	72,2	115	0,628	4162,4	7,6	8,1		
33	Перфортолуол	87,3	142	0,615	4761,5	7,4	7,7		

Галогеносодержащие соединения

34	Дихлорметан	35,4	65	0,545	3446,7	9,9	9,7		
35	Хлороформ	41,9	81	0,548	3176,3	8,7	9,3	9,2	8,8
36	Четыреххлористый углерод	48,3	97	0,554	2905,9	7,8	8,6	10,2	7,7
37	Этилхлорид	37,1	73	0,508	2740,2	8,6	8,5	8,45	8,3
38	1,1-Дихлорэтан	45,9	85	0,540	4092,8	9,4	9,1		
39	1,2-Дихлорэтан	45,9	79	0,581	4092,8	9,4	9,8		
40	1,1,1-Трихлорэтан	55,1	100	0,551	3822,4	8,3	8,5		
41	Тетрахлорэтан	63,7	101	0,607	6798,0	10,3	10,4		
42	Изобутилхлорид	57,8	105	0,550	3620,4	7,9	8,2		
43	Грет.Бутилхлорид	58,1	109	0,533	3620,4	7,9	7,9		
44	цис-Дихлорэтилен	43,1	75,5	0,571	3674,4	9,2	9,7		
45	транс-Дихлорэтилен	43,1	76,5	0,563	3674,4	9,2	9,2		
46	Трихлорэтилен	52,1	90	0,579	4381,0	9,2	9,2	10,5	11,4
47	Тетрахлорэтилен	61,1	101	0,605	5087,6	9,1	9,35		
48	Винилхлорид	34,3	68	0,504	2321,8	8,2	8,7		

Продолжение табл. 3

№ п/п	Название соединения	$N_A \sum_i \Delta V_i$, $\text{см}^3/\text{моль}$	V , $\text{см}^3/\text{моль}$	K	$\sum_i \Delta E_i^*$, $\text{кал}/\text{моль}$	$\delta_1 (\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$		Рассч. δ	
						расчет- ное	эксперимен- тальное [2]	Смолл [1]	Федоре [3]
49	Винилиденхлорид	43,2	80	0,540	3028,4	8,4	8,6		
50	Хлоропрен	52,5	91	0,577	3195,6	7,8	9,3; 8,45 *; 8,5 **	9,1	9,5
51	Хлорбензол	62,3	107	0,582	5656,0	9,5	9,5		
52	Бромбензол	66,6	105	0,634	6461,0	9,85	10,0		
53	Иодбензол	73,4	111	0,661	7578,7	10,2	11,3; 10,2 **		
54	o-Бромтолуол	76,4	120	0,637	7107,8	9,65	9,8		
55	Метилбромид	30,7	57	0,539	2899,8	9,7	9,4		
56	Бromoформ	56,9	88	0,647	5593,4	9,9	10,5		
57	Этилбромид	41,2	76	0,542	3545,9	9,3	8,9		
58	1,2-Дибромэтан	54,1	87	0,622	5704,2	10,3	10,4		
59	1,1,2,2-Тетрабромпро- пан	80,2	116	0,691	10020,8	11,2	10,3; 11,0 **		
60	1,2,3-Трибромпропан	77,5	110	0,705	8508,6	10,5	10,7		
61	Метилиодид	37,2	63	0,590	4016,8	10,4	9,9		
62	Диiodометан	56,8	81	0,701	7292,1	11,3	11,8		
63	Этилиодид	50,1	81	0,619	4662,9	9,65	9,4		

С пирты

64	Фенол	57,4	87,5	0,656	8375,0	12,1	14,5; 11,4 **		
65	Гликоль	36,7	56	0,655	9530,8	16,1	15,7	10,5	14,8
66	Глицерин	51,5	73	0,705	14248,5	16,6	16,5		
67	Циклогексанол	66,3	104	0,638	7948,2	10,95	11,4		
68	Метанол	22,0	41	0,537	4813,1	14,8	14,5	9,12	13,8
69	Этанол	32,5	57,5	0,565	5459,2	13,0	12,7		
70	n-Пропанол	42,8	76	0,563	6105,3	11,9	11,9		
71	n-Бутанол	53,1	91	0,584	6751,3	11,3	11,4		
72	Изобутиловый спирт	53,3	91	0,586	6339,4	10,9	10,7		
73	n-Амиловый спирт	63,4	108	0,587	7397,5	10,8	10,9		
74	n-Гексанол	73,7	125	0,590	8043,6	10,4	10,7		
75	n-Гептанол	84,0	142	0,592	8689,7	10,2	10,0		
76	n-Октанол	94,3	158	0,597	9335,8	9,95	10,3		

К и с л о т ы

77	Уксусная кислота	33,5	57	0,588	5506,4	12,8	12,6		
78	Маслянная кислота	54,0	92	0,587	6798,6	11,2	11,5		
79	Изовалериановая кислота	64,5	108	0,597	7032,7	10,4	10,9; 10,5 *	9,16	9,4
80	n-Валериановая ки- слота	64,4	109	0,591	7444,7	10,1	10,8; 10,65 *		

Сложные эфиры

81	Метилформиат	34,6	61	0,567	3200,4	9,6	10,7; 10,1 *; 9,5 **		
82	Этилформиат	45,2	80	0,565	3846,5	9,2	9,4		
83	Метилацетат	45,2	80	0,565	3846,5	9,2	9,6		
84	Этилацетат	55,6	99	0,565	4492,6	9,0	9,1		
85	n-Пропилацетат	65,9	115	0,573	5138,7	8,8	8,75		
86	Изопропилацетат	66,1	116,5	0,567	4726,7	8,5	8,6	8,4	9,0
87	Этилпропионат	65,9	115	0,573	5138,7	8,8	8,9		
88	Амилформиат	76,0	130	0,585	5784,8	8,7	8,65		
89	n-Бутилацетат	76,2	132	0,577	5784,8	8,7	8,55		
90	Этил n-бутират	76,2	132	0,577	5784,8	8,7	8,15		
91	Амилацетат	86,5	148	0,584	6430,9	8,6	8,45		
92	Бутилпропионат	86,5	147	0,588	6430,9	8,6	8,5		
93	Этилизвалериат	84,7	148,5	0,570	6018,9	8,4	8,65		
94	Амилпропионат	96,8	164	0,590	7077,0	8,55	8,4		
95	n-Бутил-n-бутират	96,8	166	0,583	7077,0	8,55	8,0	7,3	8,7
96	Изобутилизобутират	97,2	165	0,589	6253,0	8,0	7,7		
97	Изоамилбутират	107,4	179	0,600	7311,0	8,25	8,5		

Продолжение табл. 3

№ п/п	Название соединения	$N_A \sum_i \Delta V_i$, см ³ /моль	V , см ³ /моль	К	$\sum_i \Delta E_i^*$, кал/моль	δ , (кал/см ³) ^{1/2}		Рассч. δ	
						расчетное	экспериментальное [2]	Смола [1]	Федор [3]
98	Этилбензоат	90,7	143	0,634	8054,5	9,4	9,7		
99	Диэтилкарбонат	71,7	121	0,593	5281,3	8,6	8,8		
100	Диэтилмалонат	92,9	152	0,611	8243,7	9,4	10,3; 8,9 **		
101	Этиленкарбонат	43,4	66	0,658	8753,7	14,2	14,5		
102	Диэтилфталат	128,2	197,5	0,649	11805,6	9,6	10,05		
103	Винилацетат	52,0	92	0,576	4074,2	8,8	8,7		
104	Метилакрилат	52,8	90	0,587	4074,2	8,8	8,9		
105	Этилакрилат	63,3	109	0,581	4720,3	8,6	8,4		
106	Метилметакрилат	63,3	106	0,635	4720,3	8,6	8,7		
107	Этилметакрилат	73,7	125	0,590	5366,4	8,5	8,4		
108	н-Бутилакрилат	83,9	143	0,587	6012,5	8,5	8,9		
109	н-Бутилметакрилат	94,4	160	0,590	6658,6	8,4	8,2		
110	Изобутилметакрилат	94,5	161	0,587	6246,6	8,1	7,9		

Альдегиды

111	Бензальдегид	64,2	101	0,636	6619,7	10,15	10,8; 10,6 **	10,3	
112	Ацетальдегид	29,0	57	0,509	3057,8	10,3	9,8		
113	н-Гептальдегид	80,6	134	0,601	6288,3	8,8	9,7; 8,7 **		

Кетоны

114	Ацетон	39,5	74	0,534	3703,9	9,7	10,0		
115	Метилэтилкетон	49,8	89,5	0,556	4350,0	9,35	9,3	9,3	9,0
116	Диэтилкетон	60,1	105,5	0,570	4996,1	9,1	8,8		
117	Метил н-пропилкетон	60,1	106	0,567	4996,1	9,1	8,7		
118	Метил н-бутилкетон	70,4	122	0,577	5642,2	8,95	8,6		
119	Метиламилкетон	80,7	129	0,626	6288,3	8,8	8,5		
120	Метилгексилкетон	94,0	156	0,583	6934,4	8,7	8,45		
121	Циклогексанон	62,7	109	0,575	5546,8	9,4	9,9		

Простые эфиры

122	Диэтиловый простой эфир	54,7	105	0,521	2822,4	7,2	7,4		
123	Дизопропилювый простой эфир	75,8	141	0,538	3290,6	6,6	7,0		
124	β,β' -Дихлорэтиловый простой эфир	72,0	117	0,574	5527,6	8,8	9,8; 9,8 **	9,8	9,8
125	Диоксан-1,4	52,8	86	0,614	6115,6	10,8	10,0; 10,4 *		
126	Тетрагидрофуран	50,7	81	0,624	5157,0	10,1	9,9	8,8	8,3

Амины, амиды

27	ди-н-Бутиламин	96,9	168	0,577	6516,9	8,2	7,85		
28	Анилин	59,9	91	0,658	7479,1	10,95	10,8		
29	Пиридин	47,9	81	0,591	4910,0	10,1	10,7		
30	Формамид	25,5	40	0,638	7593,4	17,25	17,8		
31	Ацетамид	35,8	51	0,702	9444,0	16,2	16,7		
132	Диметилформамид	46,5	77	0,604	6484,2	11,8	12,1		
133	Диметилацетамид	56,8	92,5	0,614	7225,7	11,3	11,1	13,15	9,1

Нитрилы

134	Ацетонитрил	29,8	53	0,565	4072,5	11,7	11,9		
135	Пропионитрил	40,1	71	0,565	4718,6	10,85	10,7		
136	н-Бутиронитрил	50,4	87	0,579	5364,7	10,3	10,5		
137	н-Валeronитрил	60,7	103	0,589	6010,8	9,95	10,1		
138	Капронитрил	71,0	120	0,592	6656,9	9,7	10,2		
139	Малононитрил	41,5	63	0,659	7403,5	13,4	15,1		
140	Акрилонитрил	37,4	66,5	0,562	4300,2	10,7	10,45	10,7	11,1
141	Метакрилонитрил	47,9	83,5	0,574	4946,3	10,2	9,1		

Окончание табл. 3

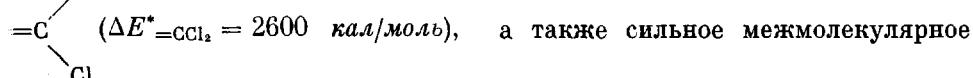
№ пп	Название соединения	$N_A \sum_i \Delta V_i$, см ³ /моль	V, см ³ /моль	K	$\sum_i \Delta E_i^*$, кал/моль	δ , (кал/см ³) ^{1/2}		Рассч. δ	
						расчетное	экспериментальное [2]	Смолл [1]	Федорс [3]
Н и т р о с о е д и н е н и я									
142	Нитрометан	27,6	50	0,511	3807,0	11,7	12,6	12,1	11,9
143	Нитроэтан	38,0	76	0,500	4453,1	10,8	11,1		
144	1-Нитропропан	48,4	89	0,544	5099,2	10,2	10,2		
145	2-Нитропропан	48,7	89	0,547	4687,2	9,8	9,9	10,1	10,6
146	Нитробензол	63,3	103	0,615	7464,3	10,9	10,0; 10,6 *;		
147	o-Нитротолуол	73,2	118	0,620	8015,0	10,5	10,5		
148	m-Нитротолуол	73,2	118	0,620	8015,0	10,5	10,4		
С е р о с о д е р ж а щ и е с о е д и н е н и я									
149	Дисульфид углерода	33,3	61,5	0,541	3404,7	10,1	10,0		
150	Этилмеркаптан	38,7	74	0,523	3137,6	9,0	8,65		
151	Диметилсульфид	38,9	74	0,526	3137,6	9,0	9,0		
152	Диэтилсульфид	59,9	110	0,545	4429,8	8,6	8,8		
153	Тиофен	47,6	78	0,610	3497,6	8,6	9,8	10,6	10,2
154	Диметилсульфон	44,8	75	0,597	9268,8	14,4	14,6		
155	Диэтилсульфон	65,7	109	0,603	10561,0	12,7	12,5		
156	Дипропилсульфон	86,8	141,5	0,613	11853,2	11,7	11,3		
157	Диметилсульфоксид	42,2	71	0,594	7503,2	13,3	13,4	10,2	8,8

* Величины рассчитаны нами исходя из значений скрытой теплоты испарения ΔH [6].

** Величины рассчитаны нами исходя из значений $T_{\text{кип}}$ [6] по уравнению Гильдебранда.

Анализ численных значений ΔE_i^* для различных атомов и типов межмолекулярного взаимодействия показывает, что среди рассмотренных атомов наибольший вклад в величину параметра растворимости вносит углерод, азот и сера, а среди различных типов межмолекулярных взаимодействий наибольший вклад в параметр растворимости вносят водородная связь, специфическое взаимодействие в аprotонных диполярных растворителях, а также в напряженных 3–5-членных циклах. Вклад ароматического цикла в величину эффективной энергии когезии невелик и для рассчитанных нами жидкостей не превышает 14%. К резкому снижению параметра растворимости приводит наличие атомов F, Cl и H.

Среди учтенных специфических взаимодействий отметим появление сильного межмолекулярного взаимодействия при наличии группы Cl



взаимодействие, появляющееся при наличии атома O в напряженном 3–5-членном цикле ($\Delta E_{\text{O, n}}^* = 2430 \text{ кал/моль}$).

Зная численные значения $\sum_i \Delta E_i^*$ и $N_A \sum_i \Delta V_i$, мы рассчитали величины δ для 157 жидкостей и 23 полимеров.

В табл. 3 приведены рассчитанные по предложенной схеме и экспериментальные значения δ жидкостей. Для сравнения приведены значения δ , рассчитанные по методу Смолла [1] и Федорса [3]. Из таблицы следует, что рассчитанные значения отличаются от экспериментальных в подавляющем большинстве случаев не более чем на 5%. Для жидкостей 1, 7, 35, 50, 95, 142, 153 отклонения достигают 7%, а для жидкостей 36, 124–9%. Для простых неполярных и малополярных жидкостей (уг-

Таблица 4

Значения параметров растворимости для ряда полимеров

№ п/п	Наименование	$\sum_i \Delta E_i^*$	$\sum_i \Delta V_i$ см ³ /моль	$\delta_{(кал)}^{0,5/cm^{1,5}}$	
				расчетное	экспериментальное [2,7]
1	Полиметилметакрилат	5043	58,5	9,3	9,1; 9,5; 9,4
2	Полиэтилметакрилат	5689	69,0	9,1	8,95
3	Поли- <i>n</i> -пропилметакрилат	6335	79,3	8,9	—
4	Поли- <i>n</i> -бутилметакрилат	6981	89,6	8,8	—
5	Полиметилакрилат	4397	48,2	9,55	10,1
6	Полиэтилакрилат	5043	58,5	9,3	9,4
7	Полистирол	5500	66,0	9,1	9,1; 8,6; 8,7
8	Полизобутилен	2584	41,6	7,9	7,85; 7,8; 8,05
9	Полиакрилонитрил	4623	32,6	11,9	—
10	Полиэтилентерефталат	10 418	102,4	10,1	—
11	Найлон 6,6	18 210	139,2	11,4	—
12	Полиарилат фенолфталеина и изо- фталевой кислоты	27 189	234,7	10,7	10,8
13	Полиарилат фенолфталеина и тере- фталевой кислоты	27 189	234,7	10,7	10,7
14	Полиарилат фенолфталеина и 4,4- дифенилдикарбоновой кислоты	31 397	279,2	10,6	10,4
15	Полиарилат фенолфталеина и 4,4-ди- фенилоксиддикарбоновой кислоты	31 540	284,3	10,5	10,8
16	Полиарилат фенолфлуорена и тере- фталевой кислоты	28 939	263	10,5	10,4
17	Полиарилат фенолфлуорена и изо- фталевой кислоты	28 939	263	10,5	10,1
18	Полиимид анилинфталеина и пиро- меллитовой кислоты	33 851	245	11,7	—
19	Полиимид анилинфталеина и 3,3,4,4- дифенилтетракарбоновой кислоты	38 059	287	11,5	—
20	Полиимид анилинфталеина и 3,3,4,4- дифенилоксидтетракарбоновой ки- слоты	38 202	297	11,3	—
21	Полиимид анилинфлуорена и пиро- меллитовой кислоты	33 171	264	11,2	—
22	Полиимид анилинфлуорена и 3,3,4,4- дифенилтетракарбоновой кислоты	37 379	306	11,05	—
23	Полиимид анилинфлуорена и 3,3,4,4- дифенилоксидтетракарбоновой ки- слоты	37 521	316	10,9	—

леводородов, перфторсоединений) значения δ по предложенной нами схеме практически совпадают со значениями δ , рассчитанными по Смоллу и Федорсу. Для более сложных жидкостей — полярных и особенно жидкостей с водородными связями (спирты, кислоты, нитросоединения и др.) рассчитанные по предложенной схеме значения δ значительно ближе к экспериментально определенным.

Следует также отметить, что методы Смолла и Федорса требуют очень большого числа инкрементов. Это вызвано тем, что межмолекулярное взаимодействие, даже если оно вызвано одной и той же полярной группой, обладает разной энергией в зависимости от химического строения рассматриваемой жидкости. Поэтому для расчета величины δ какого-либо нового вещества требуется новый инкремент Δv_i или Δe_i , что приводит к невозможности использования расчетной схемы этих авторов.

Предложенная нами схема позволяет достаточно точно оценить вклад каждого атома и различных атомных группировок в энергию когезии вещества. В связи с этим метод можно применить для расчета ПЭК полимеров, исходя только из химического строения повторяющегося звена. Такой расчет был нами произведен для ряда полимеров, в том числе для

некоторых термостойких ароматических полимеров, что сделано впервые. Эти данные приведены в табл. 4 вместе со значениями δ , полученными в работе [7] на основании зависимости характеристической вязкости растворов полимеров в различных растворителях от параметра растворимости растворителя.

Из таблицы следует, что в подавляющем большинстве случаев рассчитанные значения δ удовлетворительно совпадают со значениями, отвечающими максимуму на кривых зависимости $[\eta]=f(\delta_1)$. Однако данные о параметре растворимости, полученные вискозиметрически, являются косвенными и зависят не только от межмолекулярного взаимодействия, но и от ряда других факторов. Совпадение результатов измерения δ термодинамическим методом с рассчитанными значениями δ (образцы 12–17 в табл. 4) указывает на правомерность расчетной схемы. В случае расхождения этих данных или при отсутствии экстремума на графике зависимости $[\eta]$ от δ_1 предпочтение должно быть отдано расчетным значениям.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию:
9 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
2. J. L. Gardon, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, v. 3, N. Y., 1965, p. 853.
3. R. F. Fedors, Polymer Engng and Sci., 14, 147, 1974.
4. А. И. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, 1953.
5. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.
6. А. Вайсбергер, Э. Проскаузер, Дж. Риддик, Э. Турс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
7. А. А. Тагер, Л. К. Колмакова, Г. Я. Шемякина, Я. С. Выгодский, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., Б18, 569, 1976.